

? S PN=JP 63185438
S13 1 PN=JP 63185438
? T S13/7

13/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007507735

WPI Acc No: 1988-141668/198821

Stable, quick-breaking oil-in-water emulsion - useful as vehicle for skin care compsns. contains copolymer of unsatd. lower carboxylic acid monomer with polyacrylate

Patent Assignee: GOODRICH CO B F (GOOR)

Inventor: CASTANEDA J Y; HEMKER W J; LOCHHEAD R Y

Number of Countries: 017 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 268164	A	19880525	EP 87116398	A	19871106	198821 B
BR 8706065	A	19880614				198829
→ JP 63185438	A	19880801	JP 87281162	A	19871109	198836
CN 8707781	A	19880831				198933
CA 1305670	C	19920728	CA 551315	A	19871109	199236
EP 268164	B1	19931222	EP 87116398	A	19871106	199351
DE 3788562	G	19940203	DE 3788562	A	19871106	199406
			EP 87116398	A	19871106	
ES 2061470	T3	19941216	EP 87116398	A	19871106	199505

Priority Applications (No Type Date): US 86928755 A 19861110

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; A3...8911; GB 1040957; GB 1465665; US 3915921; US 4062817

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 268164	A	E	14		
-----------	---	---	----	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

EP 268164	B1	E	23	A61K-007/48	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

DE 3788562	G			A61K-007/48	Based on patent EP 268164
------------	---	--	--	-------------	---------------------------

ES 2061470	T3			A61K-007/48	Based on patent EP 268164
------------	----	--	--	-------------	---------------------------

CA 1305670	C			A61K-007/48	
------------	---	--	--	-------------	--

Abstract (Basic): EP 268164 A

Compsn. comprises oil, water and a modified polymer (I) which is a copolymer of a major amt. of a monosolefinically unsatd. 3-6C carboxylic acid (anhydride) (II) and a minor amt. of a long chain acrylate ester (III), the emulsion breaking quickly on contact with an electrolyte. Compsns. are also claimed where (I) contains a major amt. of a lower alkyl (meth)acrylate.

USE/ADVANTAGE - Useful as a cosmetic vehicle for moisturising lotions, barrier creams and lotions, cleansing creams and lotions, waterless hand cleaners, after-shave lotions, sunscreens, etc. The emulsions are typically stable at pH 6 or below and break on contact with electrolytes found in perspiration on the skin. (I) acts as a primary emulsifier, and skin compsns. may be formulated without conventional surfactants.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 268164 B

A storage-stable oil-in-water emulsion composition comprising 0.1 to 60% by weight oil, 0.05 to 3% by weight of a modified polymer, and water being the balance to 100%, wherein in said emulsion water forms the continuous phase and oil forms the discontinuous phase in form of

BEST AVAILABLE COPY

oil droplets dispersed in water, said modified polymer is a copolymer comprising 50 to 99% by weight of a monoolefinically unsaturated carboxylic acid monomer or its anhydride of formula (I) where R is selected from hydrogen, halogen, hydroxyl, lactone, lactame, and cyanogen groups of gp. (i) and monovalent alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl, and cycloaliphatic groups, or maleic anhydride; and 50 to 1% by weight of an acrylate, methacrylate, or ethacrylate ester monomer of formula (II) where R1 is selected from hydrogen, methyl and ethyl groups and R2 is selected from alkyl groups of 8 to 30 carbon atoms; characterised in that said emulsion has the characteristic of breaking quickly on contact with an electrolyte and has a droplet size from 10 to 100 microns.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A96; D21; D22

International Patent Class (Main): A61K-007/48

International Patent Class (Additional): A61K-009/10; A61K-009/107;
B01J-013/00; C08J-003/02; C08L-031/02

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-185438

⑤ Int. Cl.⁴B 01 J 13/00
A 61 K 7/00
7/02
7/15

識別記号

庁内整理番号

A-8317-4G
S-7306-4C
A-7306-4C
7430-4C

④ 公開 昭和63年(1988)8月1日

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 安定かつ迅速分離性の中油型エマルジョン

⑮ 特 願 昭62-281162

⑯ 出 願 昭62(1987)11月9日

優先権主張 ⑰ 1986年11月10日 ⑱ 米国(U S) ⑲ 928755

⑳ 発 明 者 ロバート イエーツ アメリカ合衆国, オハイオ 44012, エイボン レイク,
ロックヘッド グリーンウッドコート 32705

㉑ 発 明 者 ジャネット イボン アメリカ合衆国, オハイオ 44055, ローレイン, ファク
カスターネーダ トリー ストリート 1210

㉒ 発 明 者 ウイルフレッド ジェ アメリカ合衆国, オハイオ 44017, ベリーア, イースト
イムズ ヘンカー ランド ロード 7630

㉓ 出 願 人 ザ ビー. エフ. グッ アメリカ合衆国, ニューヨーク 10172, ニューヨーク,
ドリッチ カンパニー パーク アベニュー 277

㉔ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

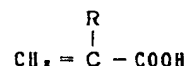
安定かつ迅速分離性の中油型エマルジョン

2. 特許請求の範囲

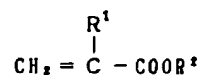
1. 水、油および変性ポリマーを含む、貯蔵安定でかつ迅速に分離する中油型エマルジョン組成物であって、前記エマルジョンにおいて水が連続相を形成しそして油が水中に分散された油滴の形で不連続相を形成しており、前記変性ポリマーが多い方の部分のモノオレフィン系不飽和カルボン酸モノマーまたは3～6個の炭素原子を有するその無水物および少ない方の部分の長鎖アクリル酸エステルモノマーからなるコポリマーであり、そして前記エマルジョンが電解質との接触時に迅速に分離する特性を有している、中油型エマルジョン組成物。

2. 前記酸モノマーまたはその無水物の量が90～98重量%でありそして前記エステルモノマーの量が10～2重量%である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 前記酸モノマーが下記式：



〔上式中、Rは水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、ラクトン基、ラクタム基、シアン(—C≡N)基、一価のアルキル基、一価のアリール基、一価のアルアルキル基、一価のアルカリール基、および脂環式基から選ばれる〕で定義され、そして前記エステルモノマーが下記式：



〔上式中、R¹は水素、メチル基およびエチル基から選ばれそしてR²は8～30個の炭素原子のアルキル基から選ばれる〕で定義される、特許請求の範囲第2項記載の組成物。

4. 前記酸モノマーがアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの混合物から選ばれ、そして前記エステルモノマーが、式中のR¹が水素およびメ

チル基から選ばれそして R^2 が 10~22 個の炭素原子のアルキル基から選ばれるアクリル酸エステルから選ばれる、特許請求の範囲第 3 項記載の組成物。

5. 4~6 の pH を有しかつ前記変性ポリマー以外の界面活性剤を含んでいない組成物であって、油、変性ポリマーおよび水の合計量を基準にして、油の量が 0.5~5.0 部であり、前記変性ポリマーの量が 0.1~1 部であり、そして水の量が 100 重量部に対する残量である、特許請求の範囲第 4 項記載の組成物。

6. 重量部で示す下記成分：

鉱油	2 ~ 25
変性ポリマー	0.1 ~ 0.5
中和剤	0.05 ~ 1.0

水 100 重量部に対する残量を含んでいる、特許請求の範囲第 2 項記載の組成物。

7. 約 6 以下の pH において安定でありかつ重量部で示す下記成分：

記成分：

鉱油	2 ~ 35
変性ポリマー	0.1 ~ 0.5
中和剤	0.05 ~ 1.0
日焼け止め剤	0.5 ~ 20

水 100 重量部に対する残量を含んでいる、特許請求の範囲第 2 項記載の組成物。

10. 前記コポリマーが該コポリマーに重合された多い方の部分のメタクリル酸、アクリル酸の低級アルキルエステル、およびそのようなエステルの混合物も含んでいる、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

エマルジョンは 2 種の液体の肉眼的分散系として定義される。これらの液体の一方は系の連続相を形成しそして他方は不連続相すなわち離散相を形成している。安定剤を含まない 2 液のエマルジョンは迅速に 2 つの液体層に分離する。

鉱油	0 ~ 30
シリコン油	0 ~ 30
変性ポリマー	0.1 ~ 0.5
中和剤	0.05 ~ 1.0

水 100 重量部に対する残量を含んでおり、但し、上記組成が少なくとも 2 重量部の鉱油、またはシリコン油、または鉱油とシリコン油との混合物を含んでいる、特許請求の範囲第 2 項記載の組成物。

8. 約 6 以下の pH において安定でありかつ重量部で示す下記成分：

ミネラルスピリット	10 ~ 40
変性ポリマー	0.1 ~ 1.0
中和剤	0.05 ~ 2.5
親水性界面活性剤	0.5 ~ 5

水 100 重量部に対する残量を含んでいる、特許請求の範囲第 2 項記載の組成物。

9. 約 6 以下の pH および約 20℃ において少なくとも 1 年間保存安定でありかつ重量部で示す下

水中油型エマルジョンは連続水相中に離散した液体または固体粒子の油を含んでいる。このようなエマルジョンの安定性は、凝集に対して油滴を乳化し安定化する一次(primary)乳化剤に依存している。二次乳化剤は一次乳化剤の安定性を高める。二次乳化剤はそれ自体では凝集に対して油滴を乳化し安定化することができない。

皮膚用製剤に対するビヒクルとしてのエマルジョンの使用は西暦約 150 年の最初のコールドクリームの発明にまでさかのぼる。水中油型エマルジョンの形のローションまたはクリームは今日まで、皮膚に機能的化粧品を適用するための最も一般的な供給系であり続けている。

エマルジョンへの重力の影響が長期間にわたると沈降または相分離を生ずる油相のクリーミングという一般的問題が起こっていた。商業的エマルジョンの要件として、長期間にわたり、場合により 2 年間までの期間にわたりこのような分離に対する安定性を示すことが必要である。このハンディキャップに対処できなかったために、多くの化

粧品は商業的開発の途中段階で失敗していた。

従来技術において、長鎖のアルキルアミンで部分的に中和されたアクリル酸のホモポリマーが述べられている。このようなホモポリマーは一次乳化剤または界面活性剤として機能し得る。アクリル酸のホモポリマーを用いて調製された従来のエマルジョンは、ホモポリマーがドデシルアミンで中和された場合に 5.7 以下の pH で安定でなくまたはホモポリマーが n-ヘキシルアミンで安定化された場合に 6.6 以下の pH で安定でない。なお、自然状態のヒトの皮膚の pH は 5.5 である。

発明の概要

水中油型エマルジョンおよび該水中油型エマルジョンをベースにした十分に配合された皮膚用化粧品組成物は、水、油、中和剤、ならびに少量の長鎖アクリル酸エステルモノマーを含有する軽度に変性された変性(modified)ポリマーを混合することによって調製する。この変性ポリマーは一次乳化剤として機能し得る。好ましい態様におい

ポリマーである。必要により pH を所望の範囲に調整するように中和剤を用いる。皮膚の pH は約 5.5 であるので、局部的皮膚用組成物の pH をほぼこの pH に調整するのが望ましい。一次界面活性剤を用いて、エマルジョンの一層の安定性を与えるか、または活性成分の広がりまたは浸透のような性質を高めることもできるが、変性ポリマーはそれ自体で一次界面活性剤として機能し得る。

適当な水中油型エマルジョンは常法によって製造することができる。適当な攪拌機が具備された、ステンレス鋼ジャケット付ミキサーを用いることができる。脱イオン水をミキサーに加えた後、ミキサーの内容物を攪拌しながら変性ポリマーを添加する。この変性ポリマーは好ましくは粉末状であり、またそれは鉱油またはミネラルスピリット中に予備分散させることができる。水中変性ポリマーの均一な分散体がつくられた後、攪拌しながら油および他の成分を別々に添加する。これらの工程はすべて室温で実施することができる。

上記方法で製造した水中油型エマルジョンは周

て、このような水中油型エマルジョンは約 6 以下の pH において安定でありそしてヒトの皮膚上の汗の中に見い出されるような電解質と接触した時に分離する。好ましい態様において、この皮膚用組成物は通常の界面活性剤を全く含まないで調製することができる。

発明の詳細な記載

本発明は、保存安定でありそして塩または電解質と接触した際に既時に分離する水中油型エマルジョンに関する。このようなエマルジョンは、エマルジョンが皮膚上の電解質との接触時に分離しこのようにして不連続相の油粒子を凝集させる局部的(topical)皮膚用化粧品組成物の製造にとりわけ有用である。このように放出された油は潤滑媒体として、表面沈着物に対する溶剤として、または閉塞被膜形成剤として働き、皮膚表面を被覆しそして皮膚上にエマルジョン中の他成分を広げる。

エマルジョンの基本成分は水、油、および変性

囲温度で 12 か月以上および 50 °C で 3 か月以上の保存安定性を維持した。3 か月が試験の限度であったがこれは 50 °C における安定性の限界ではない。エマルジョンは、十分な濃度の電解質にさらされると、既時に分離して油相の凝集および放出を示す。これらのエマルジョンの分離特性は、正常な皮膚の発汗レベルによって容易に達成され得る。

本明細書において言及される基本的な水中油型エマルジョンは、油、変性ポリマー、水および他の任意の成分、例えば、中和剤および香料等を含んでいる。本明細書において意図されるエマルジョンは一般に重量%で以下のように規定される。

	広い範囲	好ましい範囲	特定の範囲
油	0.1 ~ 60	0.5 ~ 50	1 ~ 20
変性ポリマー	0.05 ~ 3	0.1 ~ 1	0.2 ~ 0.6
水	全体が 100% になるように加える		
pH	3 ~ 10	3.5 ~ 9	4 ~ 8

十分に配合された局部的皮膚用組成物は、本明細書に開示の水中油型エマルジョンを用いその中

に所望の成分を含めることによって製造することができる。このエマルジョンを用いて製造することができる皮膚用化粧品製剤の例として、モイスチャライジングローション、荒れ止めクリームおよびローション、クレンジングクリームおよびローション、ウォーターレスハンドクリーナー、アフターシェーブローションおよび日焼け止め等を挙げることができる。

ある種類のモイスチャライジングローションは、鉱油、ペトロラタムまたはラノリンオイルをベースにしている。これらのローションを皮膚上に広げると、油が、表皮を通した水の損失、すなわち、皮膚からの水の損失を低減する閉塞層を形成する。このようにして皮膚の角質層に保有された水は、皮膚の角質層の細胞をふくらませ、このようにして乾燥した皮膚の状態を和らげる。同じ好都合は、水が皮膚の上にのせられたりまたは手が水中に浸された場合には得られない。水が皮膚上にのせられた場合には、水は皮膚を再水和する前に蒸発してしまう。水中に皮膚を浸した場合には、しばし

ば、角質層の水和の程度が正常でなくなり細胞の損傷をとまなうことがよくある。結果として、角質層は水分障壁としてのその性質を失ない、乾燥皮膚の問題を悪化させる。モイスチャライジングローションの製造において本明細書に開示の水中油型エマルジョンを用いることにより、該エマルジョンの迅速な分離により皮膚との接触時に油層の極めて良好な広がり提供される。さらに、本明細書において言及されるモイスチャライジングローションおよび他の局部的皮膚用組成物は変性ポリマーを用いかつ通常のいかなる界面活性剤をも用いないで製造することができるので、油層中に界面活性剤が存在しないことにより表皮を介する水の損失に対してより有効な防壁が得られる。

ミネラルスピリットおよび鉱油は、種々の局部的皮膚処理用組成物の大部分のベースとなる、安定で迅速に分離する水中油型エマルジョンの製造に用いられる。これらの材料を特定するために、ミネラルスピリットおよび鉱油の一般的記載を以下に与える。

ミネラルスピリットの一例は、通常主たる部分の液体脂肪族炭化水素材料を含んでいる、透明な可燃性の石油液体製品である。比重は通常約0.75～約0.81の範囲にあり、沸点範囲は約150～約220℃にある。引火点は通常約40℃以上であるが、安全のためには引火点は60℃以上でなければならない。適当なミネラルスピリット組成物は0～5%の芳香族炭化水素、約40～80%のパラフィン類、および約15～60%のナフサを含んでいる。このような組成物は約60℃の引火点を有している。鉱油は、比重0.818～0.880を有する石油から得られる炭化水素の液体混合物である。

ミネラルスピリットの別の例は、広く用いられているドライクリーニング溶剤のストグダード溶剤である。これは、透明であり懸濁物質および非溶解性の水を含まず、かつ臭く不快なおいを含まない石油蒸留物として定義される。最低の引火点は100°F(37.8℃)であり、蒸留範囲は350°F(177℃)で50%以上および375°F(191℃)で90%であり、そして終点は410°F(210℃)以下

である。この自己発火温度は450°F(232℃)である。

ラノリンおよびペトロラタムも、本明細書に記載の組成物中の通常成分である。ラノリンは、ヒツジの脂肪様の皮膚様性(sebaceous)分泌物の誘導体である。ラノリンは、高分子量の脂肪族エステル、ステロイドまたはトリテルペノイドアルコールおよび脂肪酸の高複合混合物からなる。ペトロラタムは石油から得られる炭水化物の半固体混合物である。

本発明の典型的モイスチャライジングローションベース配合物は、重量%で以下のように規定される。

	広い範囲	好ましい範囲
鉱油	1 ～ 40	2 ～ 25
変性ポリマー	0.05 ～ 1.0	0.1 ～ 0.5
水	全体が100%になるように加える	
中和剤	0.01 ～ 2.00	0.05 ～ 1.0

このモイスチャライジングローション配合物は必要により他の成分、例えば、共乳化剤(coemul-

sifier)、または増粘剤、緩和剤、湿潤剤、展着剤(spreading agent)、防腐剤および芳香剤を含んでいる。通常用いられる共乳化剤または増粘剤として、エマルジョンの安定化を助ける長鎖のアルコール、例えば、セチルアルコール、ミリスチルアルコールおよびステアシルアルコールを挙げることができる。共乳化剤は通常0.2～5%の範囲で存在している。通常の緩和剤は、鉱油、ベトログラム、ラノリンおよびそれらの誘導体、およびアルキルトリグリセリド、例えば、カプリル／カプリントリグリセリドである。緩和剤の量は通常1～40%の範囲にある。通常の湿潤剤はグリセリン、ソルビトールおよび他の湿潤性(hydroscopic)化合物であり、これはすべてその保湿性により湿潤剤と考えられることがある。湿潤剤の通常量は1～10%の範囲である。通常の展着剤としてイソプロピルミリステートおよびシクロメチコンを挙げることができる。これらは通常0.1～3%の量で用いられる。通常の防腐剤はパラベンおよびイミダゾリジニルウレアであり、こ

れらは0.05～0.5%の量で用いられる。任意の適当な芳香剤は0.1～2%の量で用いることができる。ここに示した量は最終的配合物の重量を基準にしている。

同じまたは同様の任意成分を、同じまたは同様の量で荒れ止めクリームまたはローション、クレンジングクリームまたはローション、ウォーターレスハンドクリーナー、日焼け止めローションおよびアフターシェーブローション等にも用いることができる。

荒れ止めすなわち保護用ハンドクリームは、あり得る刺激物による誤用または損傷を受ける皮膚を保護するために家庭および産業分野で使用される。荒れ止めクリームは、密着性、不浸透性(水などを通さない)、可撓性および非亀裂性の被膜を皮膚上に形成する。このような製品は通常、シリコン油を含むローションまたはクリームの形で販売されている。荒れ止めクリームまたはローションを製造するのに使用される安定で迅速に分離するエマルジョンの調製において変性ポリマ

ーを使用することにより、皮膚表面全体にバリアーオイルの迅速かつ一様な広がりを提供する製品が得られる。皮膚へのバリアーオイル層の付着性が高められそして刺激物に対する保護が増強される。なぜならば、クリームまたはローションビヒクルは、皮膚が水中に浸された際に油の部分的再乳化を引き起こし得る界面活性剤不含であることができるからである。本発明の典型的な荒れ止めクリームまたはローションベース配合物は重量%で以下のように規定される。

	広い範囲	好ましい範囲
鉱油	0 ～ 50	0 ～ 30
シリコン油	0 ～ 50	0 ～ 30
変性ポリマー	0.05 ～ 1.0	0.1 ～ 0.5
中和剤	0.01 ～ 2.0	0.05 ～ 1.0
水	全体が100%になるように加える	

荒れ止めクリームまたはローション配合物において、油相は通常シリコン油と鉱油との混合物であるが、許容され得る荒れ止め配合物は鉱油またはシリコン油のいずれか一方のみを用いて製

造することができる。しかしながら、すべての荒れ止め用配合物は少なくとも1%そして好ましくは少なくとも2%の油相を含んでおり、それは鉱油、シリコン油またはそれらの混合物のいずれかである。

クレンジングクリームまたはローションの目的は、顔およびのどから顔の化粧、皮膚表面のあかおよび油分を取り除くことである。現代の多くのクレンジングクリームは、あかまたは化粧を皮膚に結合する油および油脂への鉱油の溶剤作用に基づいている。

良好なクレンジングクリームまたはローションにおける望ましい性質として、エマルジョン安定性および良好な化粧品の外観、抵抗なく皮膚上に塗り広げやすい性質、水の蒸発時における低粘性の維持、皮膚内への吸収をともしない皮膚および孔の汚れの洗い流し、および使用後における皮膚の表面上での軽い緩和性被膜の保持を挙げることができる。変性ポリマーを用いて安定化されたエマルジョンは皮膚との接触時に油を放出しそし

て迅速なクレンジング作用を示す。本発明の典型的なクレンジングクリームおよびローションは以下の基本的組成(重量%)を有している。

	広い範囲	好ましい範囲
鉱油	1 ~ 40	5 ~ 25
変性ポリマー	0.05 ~ 2.0	0.1 ~ 1.0
中和剤	0.01 ~ 5.0	0.05 ~ 2.5
防腐剤	0.05 ~ 1.0	0.1 ~ 0.5
水	全体が100%になるように加える	

ウォーターレスハンドクリーナーは、手から油脂またはタールなどのしつこい沈着物を除去するのに用いられる。ローションタイプのウォーターレスクリーナーは通常、油がストッダード溶剤または同様なタイプのミネラルスピリットである水中油型エマルジョンである。これらの製品は手への適用時に油相を放出する迅速な分離を示す。この油相は油脂およびタールを溶かす。このような製品中に変性ポリマーを使用することにより、適用時に迅速な分離性を有する保存安定性が付与される。本発明の典型的なウォーターレスハンドク

リーナーの基本的組成(重量%)は以下のように規定される。

	広い範囲	好ましい範囲
ミネラルスピリット	5 ~ 50	10 ~ 40
変性モノマー	0.05 ~ 2	0.1 ~ 1.0
中和剤	0.01 ~ 5	0.05 ~ 2.5
水	全体が100%になるように加える	
pH	4 ~ 10	5 ~ 8

ウォーターレスハンドクリーナーは必要により、1 ~ 20%の量の軽石または他の研磨剤、および0.5 ~ 5%の量の親水性の界面活性剤、例えば、アルキルフェノールエトキシレートまたはラウリルスルフェートを含んでおりあかの除去および洗浄を助けることもできる。これらの量は最終的製剤の重量を基準にしている。

日焼け止めローション、例えば、ジオクチルパラアミノ安息香酸をベースにしたものは極めて粘稠なオイルであり、皮膚上で容易に広がらない。皮膚上でむらにならず適用時に一様に広がる日焼

け止めローションを配合するにはかなり専門的な配合技術が要求される。変性ポリマーを用いた一次乳化によって与えられる、迅速に分離する広がり易いローションは従来の欠点を克服するビヒクルを提供する。本発明の典型的な日焼け止めの基本的組成(重量%)を以下に規定する。

	広い範囲	狭い範囲
鉱油	1 ~ 60	2 ~ 35
変性ポリマー	0.05 ~ 1	0.1 ~ 0.5
中和剤	0.01 ~ 2	0.05 ~ 1.0
日焼け止め剤	0.1 ~ 30	0.5 ~ 20
水	全体が100%になるように加える	

適当な日焼け止め剤は、アントラニル酸メチル、サリチル酸誘導体、桂皮酸誘導体、p-アミノ安息香酸およびその誘導体、ベンザルアセトン誘導体、フェニルアクリル系誘導体、タンニン酸誘導体、ベンザルアジン、ベンゾフェノンおよび脂環式ジエノンを含んでいる。

アフターシェーブローションを用いて、皮膚の

シェービングした後に皮膚上に軽い緩和性被膜をつくることことができる。これらのローションは望ましくは、皮膚内にすり込むよりむしろ皮膚上にかけることによって適用される、迅速に分離する水中油型のエマルジョンである。変性ポリマーは、ローションの保存安定性を保証しながらさらにこれらの性質を与える。本発明の典型的なアフターシェーブローションの基本的組成(重量%)は以下のように規定される。

	広い範囲	狭い範囲
鉱油	0.1 ~ 20	0.5 ~ 10
変性ポリマー	0.01 ~ 1.0	0.05 ~ 0.5
中和剤	0.01 ~ 2.5	0.02 ~ 1.25
水	全体が100%になるように加える	

変性ポリマーは、主たる量のカルボキシル化合物モノマーと少ない方の量の長鎖のアクリル酸エステルとを重合することによって製造する。カルボキシル化合物モノマーの量は、50 ~ 99重量%、好ましくは80 ~ 98重量%、そしてとりわけ90 ~ 98重量%の範囲内にあることができ、一方、アクリ

ル酸エステルの量は、1～50重量%、好ましくは2～20重量%、とりわけ2～10重量%の範囲内にあることができる。カルボキシル化合物モノマーおよびアクリル酸エステルの量は両成分の合計重量を基準にしている。モノマー装填において1種以上のカルボキシル化合物モノマーおよび1種以上のアクリル酸エステルを用いることができることを理解されたい。

変性ポリマーは必要により、カルボキシル化合物モノマーとアクリル酸エステルとの合計重量を基準にして約0.1～4重量%、好ましくは0.2～1重量%の量の適当な架橋剤をモノマー装填物に含めることによって架橋することができる。架橋剤は、重合性の $\text{CH}_2=\text{C}$ 基および最低1種の他の重合性基を含みかつそれらの不飽和結合が互いに対して非結合性である重合性モノマーから選ばれる。

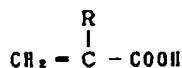
本発明のコポリマーの製造には、2種の必須モノマー成分を各々ある割合で含むモノマー混合物を用いる。この2種のモノマー成分の一方は、3

～6個の炭素原子を有するオレフィン系不飽和カルボキシル化合物モノマーであり、そして他方は長鎖の脂肪族基を有するアクリル酸エステルである。必要により、モノマー混合物中に架橋用モノマーを含める。カルボキシル化合物モノマーの量は一般に多い方の割合であり、一方、アクリル酸エステルは少ない方の割合で用いる。好ましい態様において、カルボキシル化合物モノマーの量は80～99重量%であるがとりわけ90～98重量%であり、一方、コモノマーの量は20～1重量%、とりわけ10～2重量%である。これらの重量%は2つのモノマーの重量を基準にしている。

本発明のコポリマーの製造に有用なカルボキシル化合物モノマーは、最低1個の活性化炭素-炭素オレフィン二重結合および最低1個のカルボキシル基を含んでいるオレフィン系不飽和カルボン酸、すなわち、カルボキシル基に関して $\alpha-\beta$ 位置においてまたは末端メチレン基の一部としてモノマー分子中に存在することにより重合において容易に機能するオレフィン二重結合を含有する酸

である。

本発明において使用するのに好ましいカルボキシル化合物モノマーは下記式：



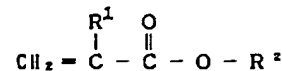
〔上式中、Rは、水素、ハロゲン、ヒドロキシ基、ラクトン基、ラクタム基およびシアン

($-\text{C}\equiv\text{N}$) 基、一価のアルキル基、一価のアリール基、一価のアルアルキル基、一価のアルカリール基および一価の脂環式基から選ばれる)を有するモノオレフィンアクリル酸である。この種類の中では、アクリル酸自体が最も好ましい。なぜならば、アクリル酸は一般に低コストであり、入手容易であり、しかもすぐれたポリマーを形成する能力を有しているからである。別のとりわけ好ましいカルボキシル化合物モノマーは無水マレイン酸である。

長鎖の脂肪族基を有する好ましいアクリル酸エ

以下余白

ステルモノマーは、下記式：



〔上式中、 R^1 は、水素、メチル基およびエチル基から選ばれ、そして R^2 は、8～30個の炭素原子を有するアルキル基、オキシアルキレン基およびカルボニルオキシアルキレン基から選ばれ好ましくは10～22個の炭素原子を有するアルキル基である)によって表わされるアクリル酸の誘導体である。オキシアルキレン基およびカルボニルオキシアルキレン基はとりわけオキシエチレン基およびカルボニルオキシエチレン基である。代表的な高級アルキルアクリル酸エステルはデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレートおよびメリシルアクリレートおよび対応するメタクリル酸エステルである。

好ましい架橋用モノマーは、1種を用いる場合には、1分子当り1個以上のアルケニルエーテル基を有するポリアルケニルポリエーテルである。

最も有用なものは、末端メチレン基 $\text{CH}_2=\text{C}$ に結合した、オレフィン二重結合が存在するアルケニル基を有している。それらは、最低 4 個の炭素原子および最低 3 個のヒドロキシル基を含有する多価アルコールのエーテル化によってつくられる。このタイプの化合物は、アルケニルハリド、例えば、塩化アリルまたは臭化アリルと 1 種またはそれ以上の多価アルコールの強アルカリ性水溶液とを反応させることによって製造することができる。生成物は、種々の数のエーテル基を有するポリエーテルの複合混合物である。分析によって示されるのは、各分子についてのエーテル基の平均数だけである。ポリエーテル架橋剤の効率は、分子上の重合可能な基の数と共に増大する。平均して 1 分子当たり 2 個またはそれ以上のアルケニルエーテル基を含有するポリエーテルを用いるのが好ましい。

変性ポリマーは好ましくは、1 種またはそれ以上のモノマー成分に対していくらかの可溶化作用を有しているが得られたポリマーに対しては実質

的に全く可溶化作用を有していない不活性稀釈剤中での重合によって製造される。塊状重合 (polymerization in mass) を用いることができるが、得られた固体の重合物質を仕上げ処理するのが難しいので好ましいものではない。水溶性の遊離基触媒ペルオキシゲンを含有する水性媒体中での重合は有効であり、生成物は粒状沈澱としてまたは高膨潤ゲルとして得られ、これらのいずれか一方を直接使用することができまたは一層細分して乾燥する。

溶剤に可溶性の触媒の存在における、モノマーに対する溶剤であるがポリマーに対する非溶剤である有機溶液中またはそのような溶剤の混合物中での重合は最も好ましい。なぜならば、その生成物は通常、溶剤を除去した後、使用前にめったに磨砕または他の処理を必要としない極めて微細で脆くそしてしばしばけば状の沈澱として得られるからである。後者の方法に対して適当な溶剤として、ベンゼン、キシレン、テトラリン、ヘキサン、ヘプタン、四塩化炭素、塩化メチル、塩化エチル、

プロモトリクロロメタン、酢酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、二塩化エチレンおよびそれらの混合物および他の溶剤を挙げることができる。

重合は、可溶性のノンレドックス多価無機塩の水性媒体中でも実施可能である。酸は淡水に溶けすぎるので、無機塩を添加して酸を不溶性にする。この方法により、別の相を導入して、酸を溶液中でよりむしろ懸濁液中で重合する。

水性媒体は塩の濃厚溶液であってよくまたは塩の塩スラリーであってよい。この 2 者の間の差異はかなりのものがある。反応温度における硫酸マグネシウムの濃厚溶液は 1 重量部の水当たり約 2.5 重量部の塩からなるが、塩のスラリーは 1 重量部の水当たり約 20 重量部の塩からなる。反応媒体として濃厚塩溶液の使用が好ましい。

硫酸マグネシウムが好ましい塩であるが、ノンレドックス多価イオン塩、例えば、硫酸カリウム、塩化カルシウム、リン酸第二ナトリウム塩、ならびに陰イオンおよび陽イオン、例えば、アルミニ

ウムイオン、バリウムイオン、ベリリウムイオン、カドミウムイオン、カルシウムイオン、塩化物イオン、クロムイオン、コバルトイオン、鉛イオン、マグネシウムイオン、マンガンイオン、モリブデン酸 (molybdate) イオン、ニッケルイオン、セレン酸 (selenate) イオン、ストロンチウムイオン、硫酸 (sulfate) イオン、錫イオン、タングステンイオンおよび亜鉛イオン等の組合わせを用いた塩を含む他の有機塩またはその水和物も用いることができる。

この重合法の成功は、重合反応が離散し独立した水中油型の液滴中で起こるという事実に依存している。従って、用いられる無機塩の水溶性は、モノマーおよび形成される水溶性ポリマーを塩析するために少なくとも約 1/2 モル濃度 (molar) でなければならない。さらに、容易に可溶する塩は最終ポリマーから容易に洗い出すことができる。

稀釈媒体中での重合は、遊離基触媒の存在において、密閉容器内不活性雰囲気中および自己 (autogenous) 圧力または人為的に誘導された圧力

下で、または開放容器内大気圧における還流下で実施する。重合の温度は、ポリマーに所望の分子量に大きく依存して0℃～100℃まで変化し得る。遊離基触媒を用いた大気圧下50℃～90℃における還流下での重合は一般に10時間以下の時間内に75%～100%のポリマー収率をもたらすのに有効である。

適当な重合触媒として、ペルオキシゲン化合物、例えば、過硫酸ナトリウム、カリウムおよびアンモニウム、カプリルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過酸化水素、ペラルゴニルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、第三級ブチルペルフラレート、第三級ブチルペルベンゾエート、ナトリウムペルアセテートおよびナトリウムペルカーボネート等、ならびにアゾジイソブチリルニトリル（以下、アゾイソブチロニトリルという）を挙げることができる。他の使用可能な触媒は、いわゆる「レドックス」タイプの触媒および重金属活性化触媒系である。

これらの変性ポリマーは一般に、部分的アルカ

リ塩、アンモニウム塩またはアミン塩に転化されるまで水中でのその最大特性を達成しない。中和剤は好ましくは一価のアルカリ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムまたは水酸化アンモニウムまたはそれらの炭酸塩および炭酸水素塩、またはそれらの混合物、およびさらに1個以下の第一級または第二級アミノ基を有するアミン塩基である。

通常的水中油型エマルジョンは、10ミクロン以下、好ましくは0.1～5ミクロンの粒度を有している。驚くべきことに、この変性ポリマーを用いて調製した水中油型エマルジョンは、平均約50ミクロンのかなり大きな粒度を有しておりそして10～100ミクロンの範囲にある。

小部分の長鎖アクリル酸エステルを含有する変性ポリマーは、一次乳化剤または界面活性剤として機能し得るが、この変性ポリマーに似ているが長鎖のアクリル酸エステルを含んでいないポリマーはこの特性を有していない。長鎖のアルキルアミンで部分的に中和されたポリアクリル酸は一次

乳化剤として挙動し得ると従来言われてきたが、このようなポリアクリル酸をエマルジョンの調製に用いた場合約6以上の高いpHにおいてのみ安定であるエマルジョンが得られる。これに対し、長鎖のアクリレートモノマーを含有する変性ポリマーを用いて調製されたエマルジョンは約3～6の低pHにおいて安定である。変性ポリマーを用いて調製されたエマルジョンは前記のように大きな液滴サイズを有しており、そして皮膚に適用されると迅速な分離を示す。

長鎖のアクリルモノマーを含んでいない同様のポリマーは変性ポリマーの特性を有していないということが示されるのは興味深い。例えば、種々のアクリル酸ホモポリマーは、水中油型エマルジョンの調製に用いられた場合安定なエマルジョンを形成せず、そして得られたエマルジョンは迅速な分離特性を有していない。このようなホモポリマーの例は、カルボポール (Carbopol®) 934, 940 および 941樹脂であり、これらはベンゼン溶剤中で調製された軽度架橋されたポリアクリル酸であ

り各々300万、400万および125万の推定分子量を有している。これらの樹脂を水中油型エマルジョンの製造に用いた場合、得られたエマルジョンは保存安定でなく、しかも皮膚に適用された際迅速な分解特性を示さなかった。保存安定性に関し、これらのエマルジョンは室温で1週間以内の期間安定であったに過ぎない。

以下の例は本明細書に開示した発明を説明するものであり、安定で迅速に分解する水中油型エマルジョンの製造およびかかるエマルジョンの局部的皮膚用組成物における使用に関する。

例1

この例は、少量の長鎖アルキルアクリレートを含有する変性アクリル酸ポリマーの製造を説明するものである。

変性ポリマーの製造を説明する代表的な態様において、1100gのベンゼンを、マリン型攪拌機を備えた攪拌反応器に装填する。次いで、250.28gのアクリル酸、5.72gのステアシルメタクリレートおよび0.858gのアリルペンタエリトリール

を反応器に添加し、そして計量容器を200gのベンゼンで洗いそのベンゼンを反応器に加えた。この反応器を78℃まで加熱しそして2ft³/時間(0.028ml/時間)の窒素で30分間バージした。次いで、50gのベンゼン中0.4gのラウリルペルオキシドを反応器に加えそして計量容器を50gのベンゼンで洗いそのベンゼンを反応器に加えた。重合反応を、温度を80℃～81℃に制御しながら5時間実施した。この反応時間の終わりに、ポリマーをロト(Roto)エバポレータにより100℃で乾燥した。得られたポリマーを500mlの蒸留水に添加し、1.8%水性水酸化ナトリウムでpH7に中和した。

例2

この例は、例1の変性ポリマーを用いた水中油型エマルジョンの調製を説明するものである。

常法に従って、きわめて急速な(lightning)攪拌を備えた、ステンレス鋼ジャケット付反応がまに85重量部の冷脱イオン水を入れることによってエマルジョンを調製した。0.5重量部の量の粉

脱イオン水	88.90
例1の変性ポリマー	0.60
鉱油、65/75cps.	10.10
トリエタノールアミン、9.9%	0.50

この組成物は、均一な分散体が形成されるまで約30分間にわたって水を攪拌しながらミキサー内の水中に粉末状の変性ポリマーをまき入れることによって製造した。これに続いて攪拌しながら鉱油をおよび中和剤を添加した。エマルジョンの初期pHは5.93、その粘度は25℃で23,200cpsであり、そして良好な安定性を有していた。皮膚に適用した際、モイスチャライジング組成物は皮膚との接触後即時に分離した。

例4

モイスチャライジングローションを、下記成分(重量部)を用いて製造した。

水相

水	84.8
変性ポリマー	0.4
グリセリン	5.0

末状の例1の変性ポリマーを、急速攪拌されている水中にまき入れた。水中変性ポリマーの均一な分散系が得られるまで約30分間攪拌を続けた。次いで、1.4重量部の鉱油を、急速攪拌下の反応がまに添加し、これに続いて0.2重量部のトリエタノールアミン中和剤を添加した。均一なエマルジョンが形成されるまで、さらに約30分間攪拌を続けた。

得られたエマルジョンは、約20～60ミクロンの液滴サイズおよび約5のpHを有する水中油型であった。このエマルジョンは室温において24か月以上安定であり、かつ皮膚に適用された際接触後即時に分離して油を放出した。

例3

この例は、本明細書に記載の安定でかつ迅速に分離する水中油型エマルジョンを用いたモイスチャライジングローションベースの製造を説明するものである。

常法に従って、モイスチャライジングローションを下記成分(重量部)から製造した。

プロピレングリコール	1.0
メチルバラベン	0.2
プロピルバラベン	0.1

油相

鉱油	5.0
セラアリアルアルコール	1.0
グリコールステアレート	1.0
セチルアセテート	0.25
アセチル化ラノリンアルコール	0.35
ジメチコン	0.50

中和剤

トリエタノールアミン(TEA)	0.4
-----------------	-----

芳香剤

必要に応じて

手順

手順は、ミキサーによる水中変性ポリマーの分散および温和な攪拌下での残りの水相成分の該分散体への添加を含んでいた。これとは別に、油相成分を合して70℃まで加熱した。次いで、均質な分散体が得られるまで、加熱した油相を攪拌しながら周囲温度の水相に添加した。次いで、こ

のエマルジョンを40℃まで冷却しながら、連続的攪拌下に中和剤(TEA)を添加した。攪拌を終える前に最後に芳香剤を添加した。次いで、エマルジョンを室温までの冷却に付した。

このエマルジョンは保存安定でありかつ皮膚への適用の際即時に分解した。

このクリーム状のなめらかなローションはオイルリッチの外観を有しており、べとつく不快な感じはなかった。変性ポリマーは、濃厚な感じだがすり込みやすく、その結果皮膚上に広がる閉塞バリアーを有する所望のモイスチャライジングを与えた。

例5

荒れ止めクリームを下記成分(重量部)を用いて製造した。

脱イオン水	78.9
例1の変性ポリマー	0.4
鉱油、65/75cps	10.0
シリコン油、96~200cps	10.0
香料	0.5

鉱油	13.0
PEG-8	0.5
トリエタノールアミン	0.4
イミダゾリデニルウレア	0.3
メチルパラベン	0.1

上記クレンジングクリームにおいて、鉱油およびトリグリセリドは溶剤作用を与え、イミダゾリデニルウレアは保存剤であり、セチルアルコールは増粘剤または二次乳化剤であり、メチルパラベンは保存剤として機能するp-安息香酸メチルであり、トリエタノールアミンは中和剤であり、そして変性ポリマーはローションの保存の間安定性を与えかつ皮膚への適用の際にクレンジングローションの迅速な分解を与えるように作用した。

PEG-8は、1分子当たり平均8個のエトキシ基を有するポリエチレングリコールであった。PEG-8は潤滑剤および湿潤剤として作用した。

前記クレンジングローションは安定なエマルジョンであり、5.6のpHおよび25℃において5100cpsの粘度を有していた。

トリエタノールアミン、99% 0.2

全100.0重量部

上記荒れ止めクリームは、ステンレス鋼ミキサーを用いて、均質な分散体が得られるまで急速攪拌冷水中に変性ポリマー粉末をまき入れることによって製造した。次いで、鉱油およびシリコン油を攪拌下に別々に添加し、それに続いて香料および中和剤を攪拌下の反応器に別々に添加した。これらはすべて室温で行なった。

上記荒れ止めクリームは安定でありかつ皮膚と接触すると即時に分離した。この荒れ止めクリームは、皮膚に適用されると、水が皮膚表面上で容易に玉状になる程皮膚表面を疎水性にした。

例6

クレンジングローションは下記成分(重量部)を混合することによって製造した。

水	78.2
例1の変性ポリマー	0.2
セチルアルコール	0.5
カプリル/カプリントリグリセリド	2.0

例7

ウォーターレスハンドクリーナーを下記成分(重量部)から製造した。

	従来の クリーナー	本発明の クリーナー
ミネラルスピリット	30.0	30.0
界面活性剤	2.0~5.05	
ラノリン	5.0~15.0	10.0
軽石	5.0	5.0
ポリマー	1.0	0.3
トリエタノールアミン	1.0	0.6
水	100%まで	54.1
		合計100.0

本発明のウォーターレスハンドクリーナーの製造は、操作の容易さ、約30分の製造時間、および粗大なまたは大きな液滴を有する安定なエマルジョンによって特徴付けられた。操作の容易さは、変性ポリマーがミネラルスピリット中高固形分散体(44%固形分)の形で用いられることにより生じた。得られたエマルジョンは迅速な分離特

性および良好なクレンジング特性を有しており、そして保存安定であった。

本発明のクリーナーは上述の変性ポリマーを用いて製造されたが、従来のクリーナーはアクリル酸のホモポリマー、すなわち、軽度に架橋されたカルボポール (Carbopol®) 934樹脂を用いて製造された。従来のウォーターレスクリーニング組成物の製造には、粉末状のカルボポール (Carbopol®) 934樹脂を分散させることにおける困難がともなっていた。従来のクリーナー組成物は、良好なクレンジング特性を有しているが粘度の減少およびある場合には保存時に不安定なエマルジョンであることを示すエマルジョン分離を示す微粒子のエマルジョンによって特徴付けられた。

例 8

日焼け止めローションを、下記成分 (重量部) を混合することによって製造した。

水	79.6
鉱油	10.0
ジオクチル p-アミノ安息香酸	10.0

水 相

水	90.4
例 1 の変性ポリマー	0.2
グリセリン	2.5
水素化澱粉水解物	2.5
DHDMヒダントイン	0.3

油 相

鉱油	2.0
イソプロピルパルミテート	2.0
芳香剤	十分量

中和剤

TEA	0.1
-----	-----

変性ポリマーを迅速な攪拌下に水中に分散させた。その後、残りの水相成分を穏やかな攪拌下に添加した。油相成分と一緒にして、周囲温度において急速攪拌下に水相に添加した。均質なエマルジョンが得られるまで攪拌を続けた。この時点で、トリエタノールアミンを中和剤として添加した。この製品は保存安定であり、かつ皮膚への適用の際即時に分離して緩和剤を放出した。

例 1 の変性ポリマー 0.4

トリエタノールアミン 0.2

上記日焼け止めローションは、例 1 の変性ポリマーを、均一な分散体を得られるまで、急速攪拌冷水中にまき入れることによって製造した。ジオクチル p-アミノ安息香酸を鉱油中に溶かし、そしてこの油相を水性ポリマー分散体に添加し、水性相中油の均質分散体を得られるまで混合した。この時点で、中和剤およびトリエタノールアミンを添加しそして均質なエマルジョンが得られるまでローションを混合した。

この製品は保存の間良好なエマルジョン安定性を示し、そして皮膚への適用の際直ちに分離して適用域上に日焼け止め剤を含有する油の均一な層を広げた。

例 9

アフターシェーブローションを、下記成分 (重量部) を混合することによって製造した。

以下余白

アフターシェーブローションの上記配合において、水素化澱粉水解物は湿润剤として作用し、DHDMヒダントインは保存剤であり、そしてイソプロピルパルミテートは緩和剤および展着剤 (spreading agent) として機能した。

例 10

この例は、米国特許第 4,421,902号に開示の、エチルアクリレート、メタクリル酸および 0.5 ~ 2.5 重量%の長鎖アクリル酸エステル、すなわち、アルキルポリ (オキシエチレン) ポリ (カルボニルオキシエチレン) アクリレートのコポリマーである変性ポリマーを用いた 2 種の安定でかつ迅速に分解するエマルジョンの製造を示している。各エマルジョンの組成 (重量部) は以下の通りであった。

	エマルジョン	
	A	B
変性ポリマー	3.0	3.0
鉱油	20.0	—
シリコン油	—	20.0

脱イオン水	76.7	76.7
トリエタノールアミン	0.3	0.3
合計	100.0	100.0
pH	7.0	7.0
ブルックフィールド粘度 20 rpm, cps	16,500	15,000

上記エマルジョンは安定でありかつ迅速な分離特性を示したが、上記エマルジョンは 6.5 以上の pH でのみ安定であった。上記エマルジョンの製造に用いた変性ポリマーは水溶液中 6.5 以下の pH では有意な増粘性は示さない。

特許出願人

ザ ビー・エフ・グッドリッチ
カンパニー

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗
弁理士 石 田 敬
弁理士 山 口 昭 之
弁理士 西 山 雅 也

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.⁴

A 61 K 7/42
B 01 F 17/52

識別記号

庁内整理番号

6971-4C
8317-4G

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED OR~~ ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.